

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-109153

(P2001-109153A)

(43)公開日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/06		C 0 8 F 2/06	4 J 0 0 2
6/12		6/12	4 J 0 1 1
20/10		20/10	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/3492		C 0 8 K 5/3492	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 44 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-285761

(22)出願日 平成11年10月6日(1999.10.6)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 高感度を有し、かつパターンのエッジラフネスが改良され、優れたレジストパターンプロファイルが得られる化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物を提供すること。

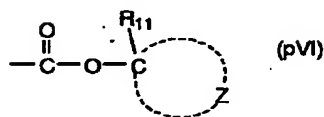
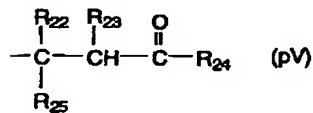
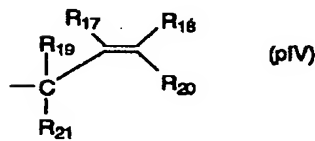
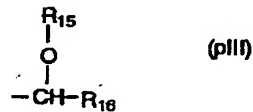
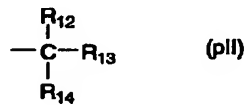
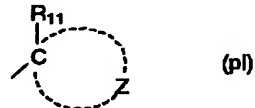
【解決手段】 特定の脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、且つモノマー成分の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の全パターン面積の5%以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂と活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有するポジ型レジスト組成物。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (pI) ~ 一般式 (pVI) で示される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、且つモノマー成分の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) の全パターン面積の5%以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

【化1】



(式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{19}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~

4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。)

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 上記(A)の樹脂が、モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を、反応溶媒もしくはモノマーを含有する反応溶液に滴下して重合反応させて得られた樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 上記(A)の樹脂が、モノマーを含有する反応溶液に対してラジカル開始剤を30分から8時間かけて分割して投入して重合反応させて得られた樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項4】 上記(A)の樹脂が、モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を加熱して重合反応させた後、そこにラジカル開始剤を再添加して再び加熱して重合反応させて得られた樹脂であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項5】 上記(A)の樹脂が、重合反応終了後に、その反応液を水、アルコール類の少なくとも1種、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類あるいはラクトン類、水/ニトリル類の群から選択される少なくとも1種の液に投入して、粉体として回収された樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エッジラフネスが解消され、優れたプロファイルと、高感度を有するポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分

系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下TMAH）水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【0005】特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平11-109632号公報には、極性基含有脂環式官能基と酸分解性基を含有する樹脂を放射線感光材料に用いることが記載されている。

【0006】上記のように、遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く、改善が望まれている。

【0007】近年、半導体チップの微細化の要求に伴い、その微細な半導体の設計パターンは、0.13～0.35 μm の微細領域に達している。しかしながら、これらの組成物では、ラインパターンのエッジラフネス等の要因によって、パターンの解像力が妨げられる問題

があった。ここで、エッジラフネスとは、レジストのラインパターンの頂部及び底部のエッジが、レジストの特性に起因して、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動するために、パターンを真上からみたときにエッジが凸凹して見えることをいう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のフォトレジスト組成物の公知技術では、パターンのエッジにラフネスが見られ、安定なパターンが得られないため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、高感度を有し、かつパターンのエッジラフネスが改良され、優れたレジストパターンプロファイルが得られる化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を提供することにある。

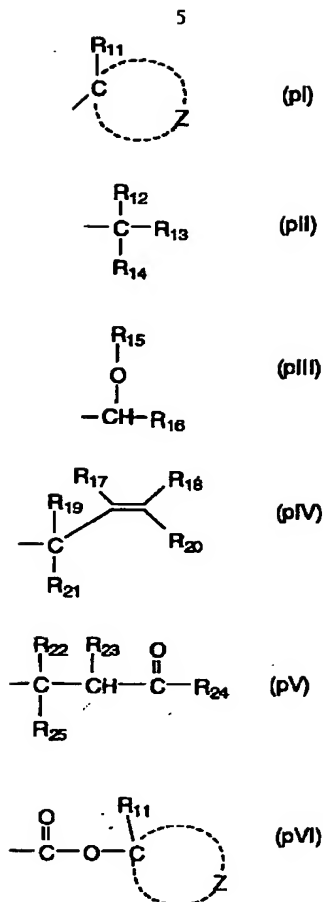
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

(1) (A) 下記一般式(pI)～一般式(pVI)で示される脂環式炭化水素を含む部分構造のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を含み、且つモノマー成分の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の全パターン面積の5%以下である、酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂、

【0010】

【化2】



【0011】(式中、 R_{11} は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基又は sec -ブチル基を表し、 Z は、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。 $R_{12} \sim R_{16}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{12} \sim R_{14}$ のうち少なくとも1つ、もしくは R_{15} 、 R_{16} のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。 $R_{17} \sim R_{21}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{17} \sim R_{21}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、 R_{19} 、 R_{21} のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表す。 $R_{22} \sim R_{25}$ は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、 $R_{22} \sim R_{25}$ のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。)

(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0012】(2) 上記(A)の樹脂が、モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を、反応溶媒もしくはモノマーを含有する反応溶液に滴下して重合反応させて

得られた樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(3) 上記(A)の樹脂が、モノマーを含有する反応溶液に対してラジカル開始剤を30分から8時間かけて分割して投入して重合反応させて得られた樹脂であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

(4) 上記(A)の樹脂が、モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を加熱して重合反応させた後、ここにラジカル開始剤を再添加して再び加熱して重合反応させて得られた樹脂であることを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

(5) 上記(A)の樹脂が、重合反応終了後に、その反応液を水、アルコール類の少なくとも1種、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類あるいはラクトン類、水/ニトリル類の群から選択される少なくとも1種の液に投入して、粉体として回収された樹脂であることを特徴とする前記(1)~(4)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0013】

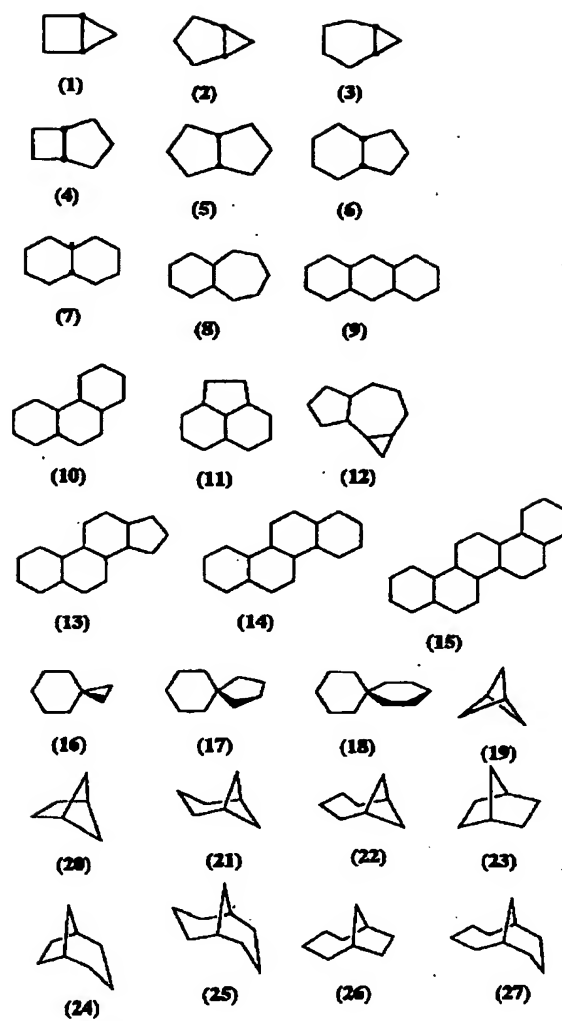
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する成分について詳細に説明する。

【1】(A) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解速度が増加する樹脂(「酸分解性樹脂」ともいう)。以下、本発明の酸分解性樹脂の各構成成分について説明する。一般式(pI)~(pVI)において、 $R_{12} \sim R_{25}$ におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アシロキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。

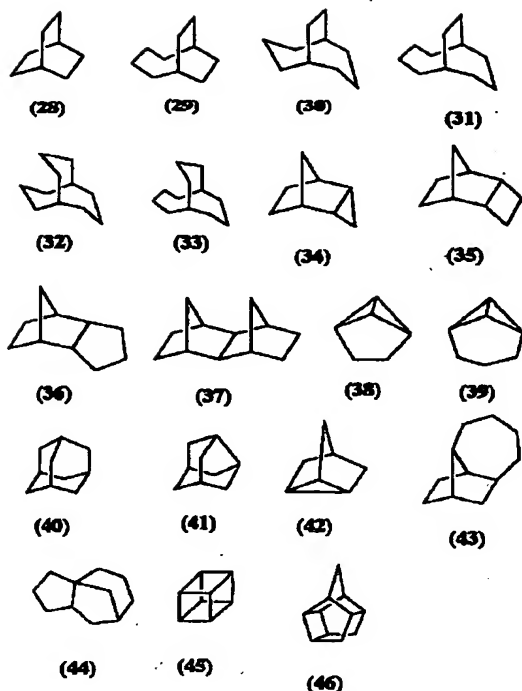
【0014】 $R_{11} \sim R_{21}$ における脂環式炭化水素基あるいは Z と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、単環式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有していてもよい。以下に、脂環式炭化水素基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0015】

【化3】

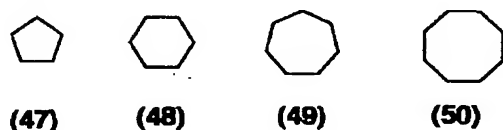


[0016]
[化4]



【0017】

【化5】



【0018】本発明においては、上記脂環式部分の好ましいものとしては、アダマンチル基、ノルアダマンチル基、デカリン残基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基を挙げることができる。より好ましくは、アダマンチル基、デカリン残基、ノルボルニル基、セドロール基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデカニル基、シクロデカニル基である。

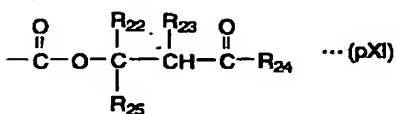
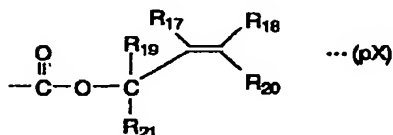
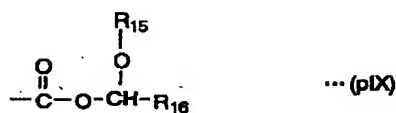
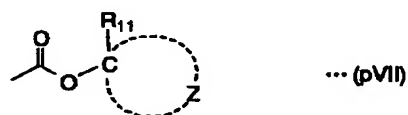
【0019】これらの脂環式炭化水素基の置換基としては、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。上記アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個

のものを挙げることができる。

【0020】上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基などが挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記樹脂における一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式(pVI)～(pXI)で表される基が挙げられる。

【0021】

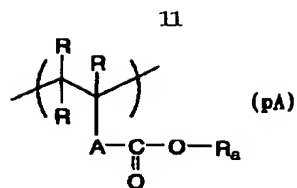
【化6】



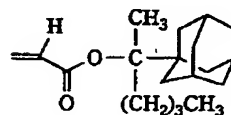
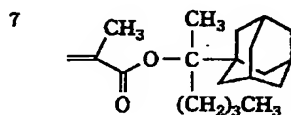
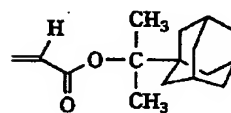
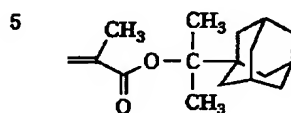
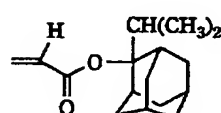
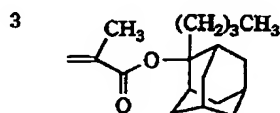
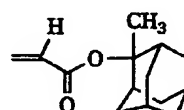
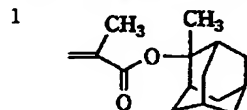
【0022】ここで、R₁₁～R₂₅ならびにZは、それぞれ前記定義に同じである。上記樹脂において、一般式(pI)～(pVI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(pA)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0023】

【化7】



【0024】ここで、Rは、水素原子、ハロゲン原子又は1～4個の炭素原子を有する置換もしくは非置換の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。複数のRは、各々同じでも異なってもよい。Aは、単結合、アルキレン*10



【0026】

【化9】

12

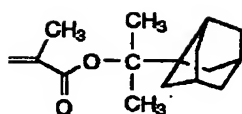
*ン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。Raは、上記式(pI)～(pVI)のいずれかの基を表す。以下、一般式(pA)で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

【0025】

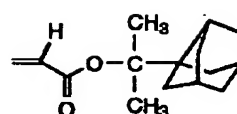
【化8】

13

9

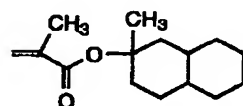


10

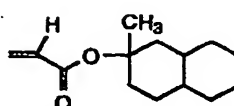


14

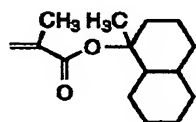
11



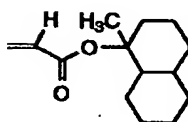
12



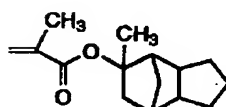
13



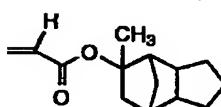
14



15



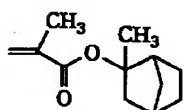
16



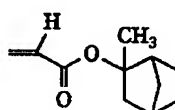
【0027】

* * 【化10】

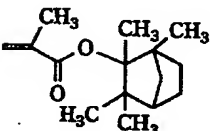
17



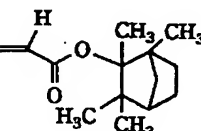
18



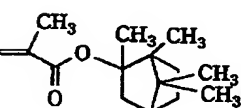
19



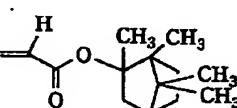
20



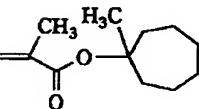
21



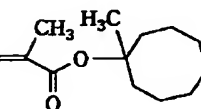
22



23



24



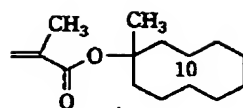
【0028】

【化11】

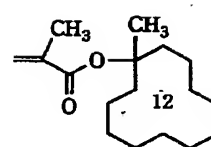
15

16

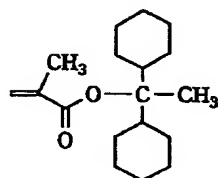
25



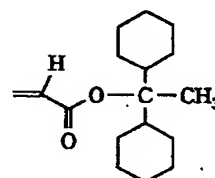
26



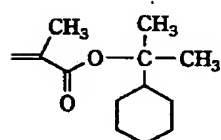
27



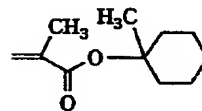
28



29



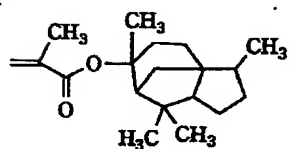
30



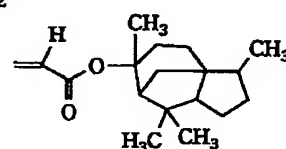
【0029】

* * 【化12】

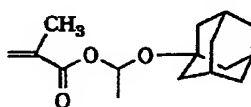
31



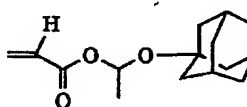
32



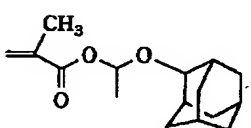
33



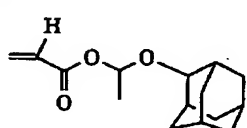
34



35

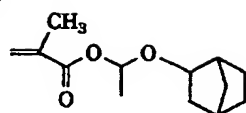


36

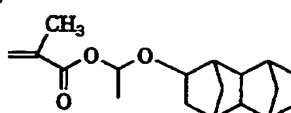


【0030】

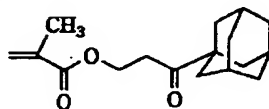
【化13】

17
37

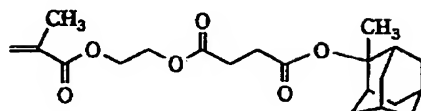
38



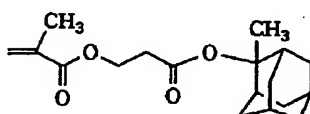
39



40



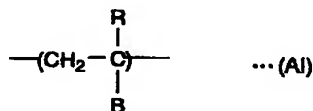
41



【0031】上記樹脂において、上記一般式(p I)～(p VI)で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を含んでもよい。このような他の繰り返し単位としては、好ましくは下記一般式(A I)で表される繰り返し単位である。

【0032】

【化14】



【0033】Rは、前記と同義である。Bは、ハロゲン原子、シアノ基、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-Y-A-R_{c1}$ 、又は $-COOR_{c11}$ を表す。

Y：酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-NHSO_2NH-$ から選ばれる2価の結合基、

R_{c1} ： $-COOH$ 、 $-COOR_{c10}$ (R_{c10} は R_{c11} と同義のもの、および下記ラクトン構造を表す。)、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_{c11}$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_{c11}$ 、又は下記ラクトン構造を表す。

【0034】 R_{c11} ：置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基、

A：単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基

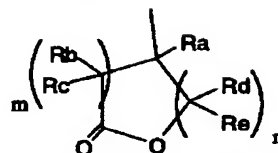
の組み合わせ、を表す。

【0035】

【化15】

ラクトン構造

30



【0036】 $Ra \sim Re$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい、炭素数1～4個の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。 m 、 n は、各々独立に0～3の整数を表し、 $m+n$ は2以上6以下である。上記酸の作用により分解する基としては、好ましくは $-C(=O)-X_1-R_0$ で表される基である。ここで、 R_0 としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソボロニル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、3-オキシシクロヘキシル基等を挙げることができる。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-HNSO_2-$ 、 $-NHSO_2$ 、 $HN-$ を表すが、好ましくは酸素原子である。

【0037】上記アルキル基としては、炭素数1～10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アル

キル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基である。

【0038】上記環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。

【0039】上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができる。

【0040】上記アルキル基、環状アルキル基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0041】上記式(AI)、(pA)におけるAのアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

—[C(Rf)(Rg)]r—

式中、

Rf、Rg：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。rは1～10の整数を表す。上記において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。上記Bとしては、酸分解性基、—COORc。(ラクトン構造)で示される基が好ましい。

【0042】本発明における酸分解性樹脂は、上記のような一般式(AI)で表される繰り返し単位等の共重合成分に、上記一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基以外の酸分解性基を含有することが好ましい。このような併用可能な酸分解性基としては、上記—C(=O)—O—Rdで表される基が好ましい。また、上記一般式(pI)～(pVI)で表される構造の好ましい例としては、特に、2-アルキ

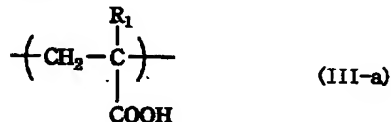
ル-2-アダマンタン、酸分解性脂環式モノマーである前記具体例(5)から(8)が好ましい。ここでアルキル基としては、炭素数1～4個のものが好ましい。

【0043】酸分解性樹脂は、更に下記一般式(III-a)～(III-d)で示される繰り返し構造単位を含有することが好ましい。これにより、レジスト組成物の疎水性による問題点を改善できる。

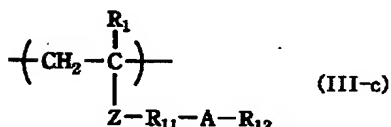
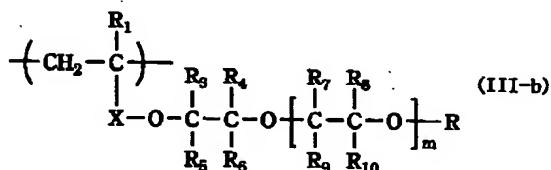
【0044】

【化16】

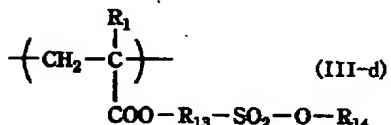
10



20



30



40

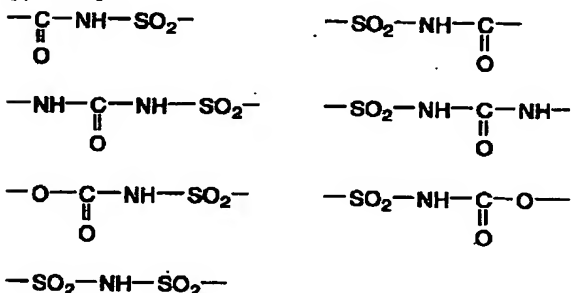
50

【0045】上記式(III-a)～(III-d)中、R₁は、前記一般式(pA)のRと同義である。R₃～R₁₂は各々独立に水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Rは、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。mは、1～10の整数を表す。Xは、単結合又は、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基を表す。Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₄は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₅は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル

基、アリール基又はアラルキル基を表す。R₁₀は、水素原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Aは、下記に示す官能基のいずれかを表す。

【0046】

【化17】



【0047】一般式(III-a)～(III-d)において、R₃～R₁₀、R、R₁₂、R₁₄のアルキル基は、直鎖状、分岐状いずれでもよく、また置換基を有していてもよい。直鎖状あるいは分岐状のアルキル基としては、炭素数1～12のものが好ましく、より好ましくは炭素数1～10のものであり、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基を好ましく挙げることができる。R、R₁₂、R₁₄の環状のアルキル基としては、炭素数3～30のものが挙げられ、具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基、ステロイド残基等を挙げるができる。

【0048】R、R₁₂、R₁₄のアリール基としては、炭素数6～20のものが挙げられ、置換基を有していても

よい。具体的にはフェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。R、R₁₂、R₁₄のアラルキル基としては、炭素数7～20のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的には、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等が挙げられる。R₁₄のアルケニル基としては、炭素数2～6のアルケニル基が挙げられ、具体的にはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-オキソシクロヘキセニル基、3-オキソシクロペンテニル基、3-オキソインデニル基等が挙げられる。これらのうち環状のアルケニル基は、酸素原子を含んでいてもよい。

【0049】連結基Xとしては、置換基を有していてもよい、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基あるいは、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基からなる群から選択される単独、あるいはこれらの基の少なくとも2つ以上が組み合わせられ、酸の作用により分解しない2価の基が挙げられる。

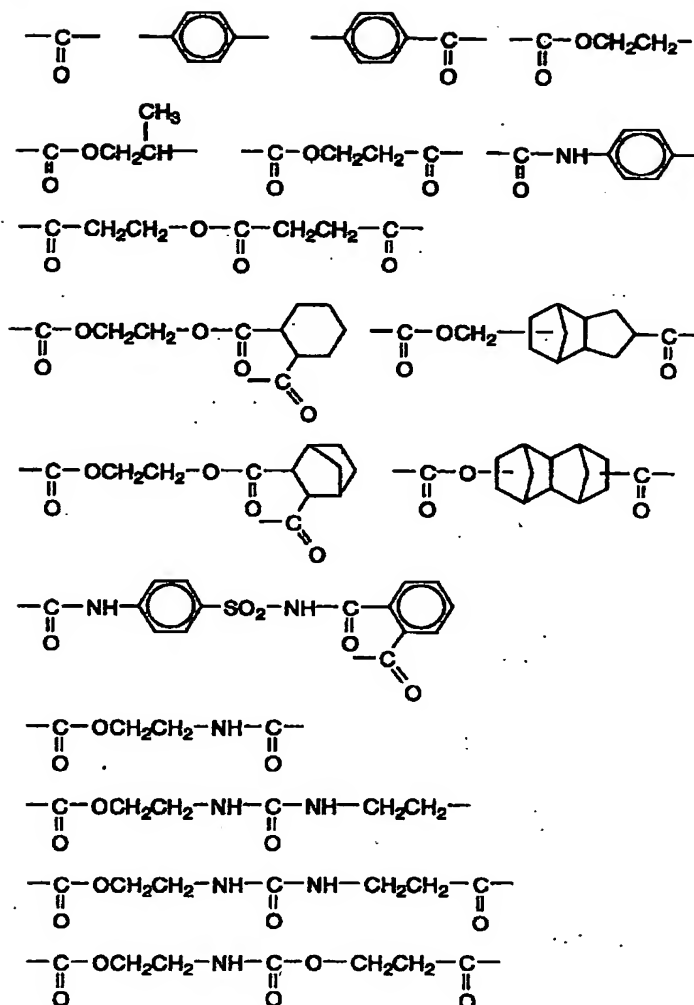
【0050】Zは、単結合、エーテル基、エステル基、アミド基、アルキレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₁は、単結合、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。R₁₃は、アルキレン基、アリーレン基、又はこれらを組み合わせた2価の基を表す。X、R₁₁、R₁₃において、アリーレン基としては、炭素数6～10のものが挙げられ、置換基を有していてもよい。具体的にはフェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等が挙げられる。Xの環状アルキレン基としては、前述の環状アルキル基が2価になったものが挙げられる。X、Z、R₁₁、R₁₃におけるアルキレン基としては、上記一般式(pA)におけるAのものと同義である連結基Xの具体例を以下に示すが本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0051】

【化18】

23

24



【0052】上記アルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルキレン基、環状アルキレン基、アリーレン基における更なる置換基としては、カルボキシ基、アシルオキシ基、シアノ基、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アセチルアミド基、アルコキシカルボニル基、アシル基が挙げられる。ここでアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基等の低級アルキル基を挙げることができる。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲ

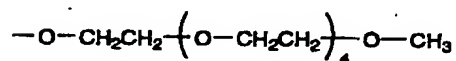
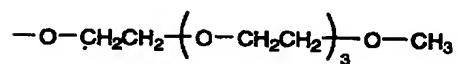
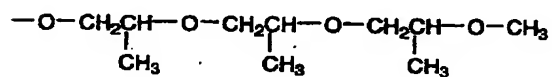
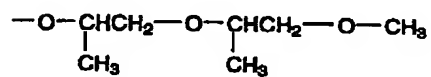
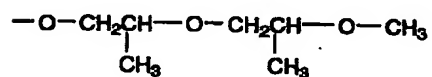
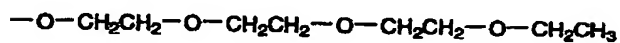
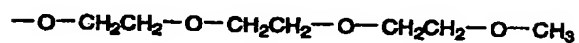
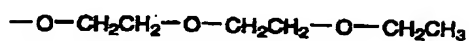
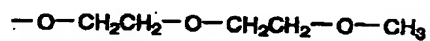
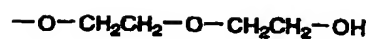
40

ン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のものを挙げることができる。アシルオキシ基としては、アセトキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0053】以下、一般式(III-b)における側鎖の構造の具体例として、Xを除く側鎖の構造を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0054】

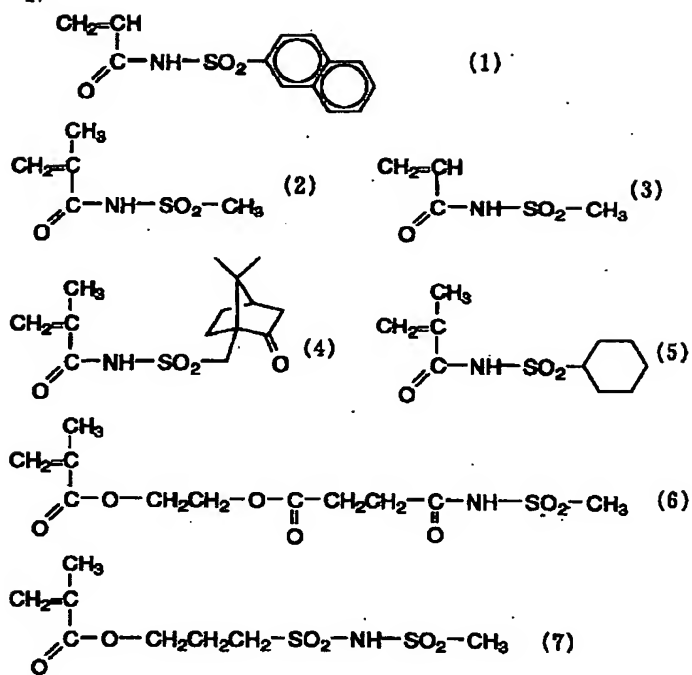
【化19】



【0055】以下、一般式(III-c)で示される繰り返し
構造単位に相当するモノマーの具体例を示すが、これら
に限定されるものではない。

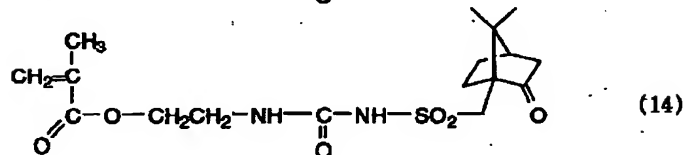
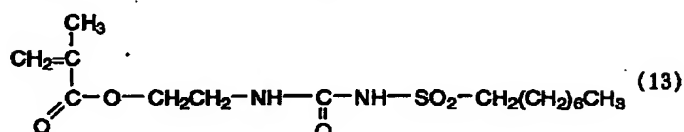
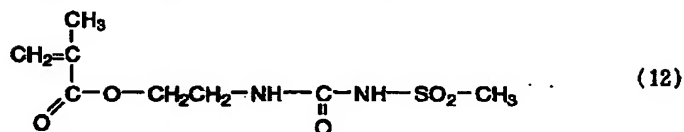
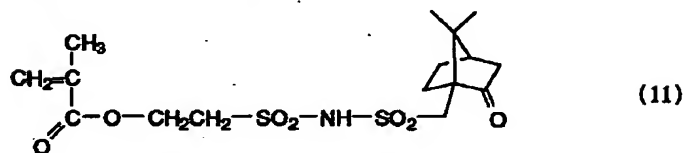
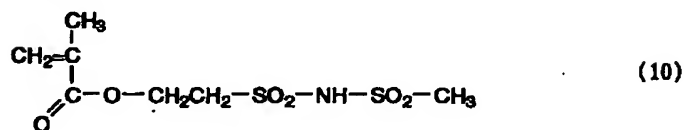
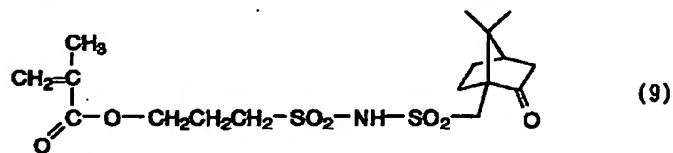
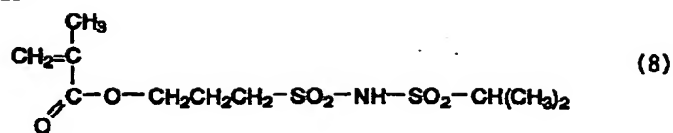
【0056】
【化20】

27



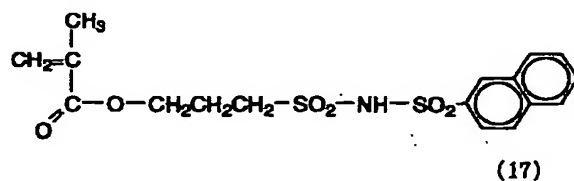
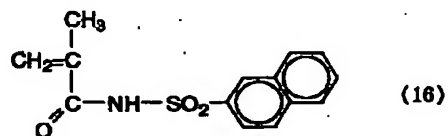
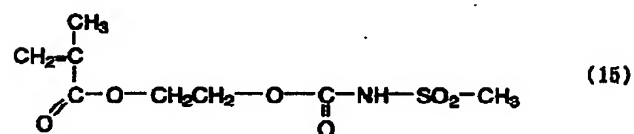
[0057]

[化21]



【0058】

* * 【化22】



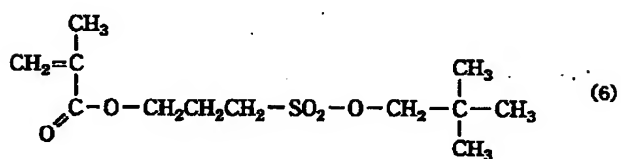
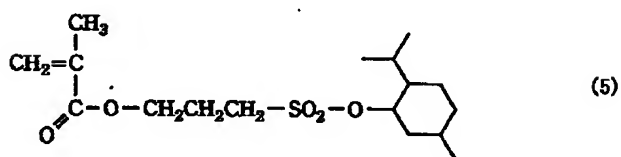
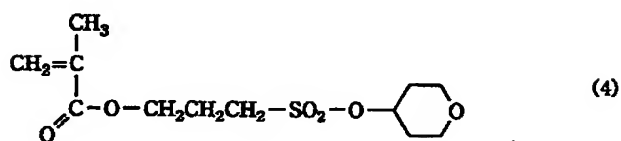
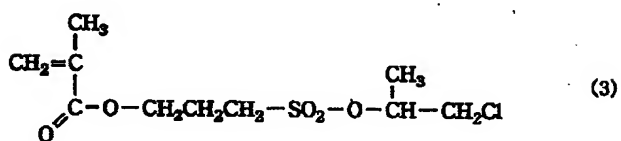
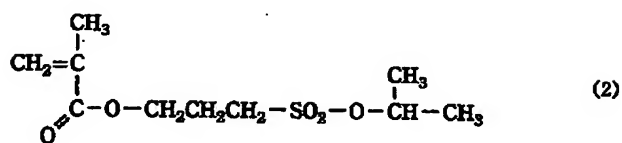
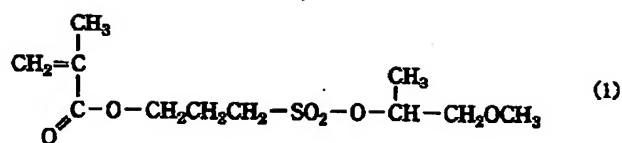
【0059】以下、一般式(III-d)で示される繰返し 50 構造単位的具体例を示すが、これらに限定されるもので

はない。

【0060】

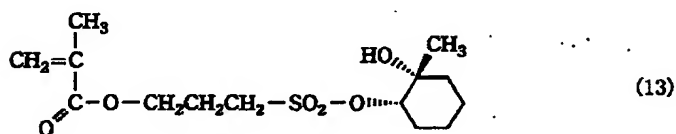
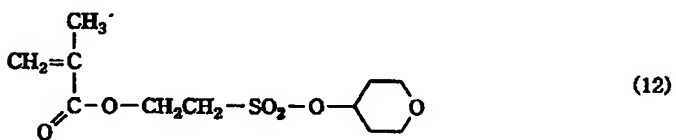
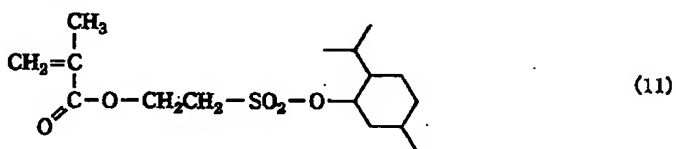
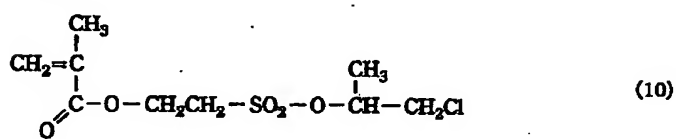
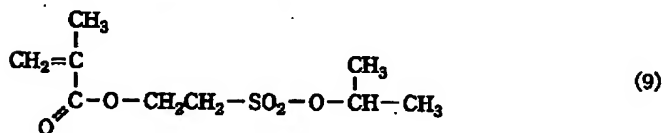
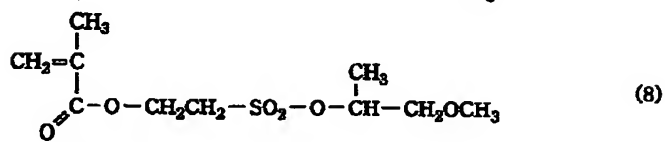
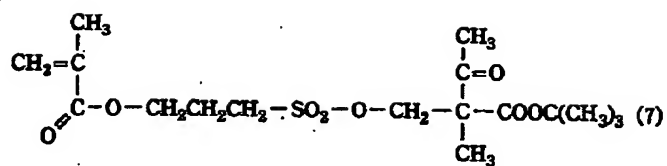
*【化23】

*



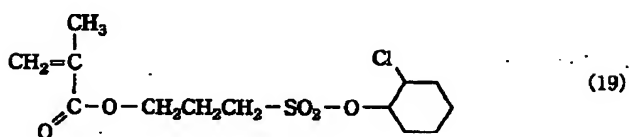
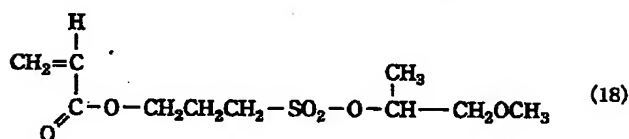
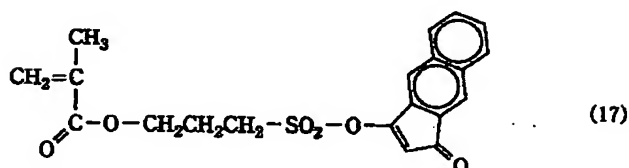
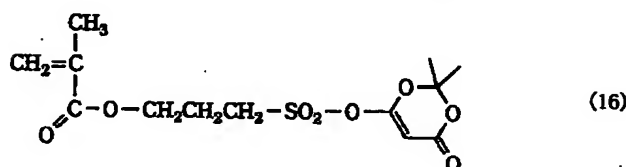
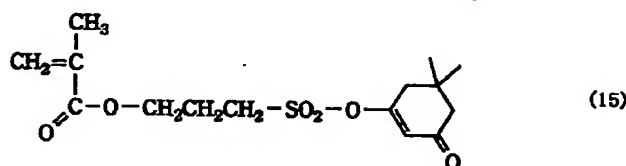
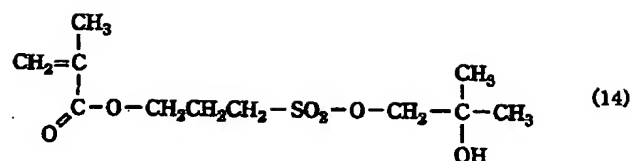
【0061】

【化24】



【0062】

【化25】



【0063】一般式(III-b)において、 $R_9 \sim R_{10}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。 R としては、水素原子、炭素数1~4のアルキル基が好ましい。 m は、1~6が好ましい。一般式(III-c)において、 R_{11} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{12} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1~10のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟腦残基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。 Z は、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1~6のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(III-d)において、 R_{13} としては、炭素数1~4のアルキレン基が好ましい。 R_{14} としては、置換基を有していてもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1~8のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、

イソボロニル基、メンチル基、モルホリノ基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有していてもよい、フェニル基、トルイル基、メシチル基、ナフチル基、樟脳残基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1~4のアルコキシ基等が好ましい。

【0064】一般式(III-a)～(III-d)の中でも、一般式(III-b)及び一般式(III-d)で示される繰返し構造単位が好ましい。

【００６５】（Ａ）成分である酸分解性樹脂は、上記の繰返し構造単位以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要な特性である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な繰返し構造単位を含有することができる。

【0066】このような繰り返し構造単位としては、下記の単量体に相当する繰り返し構造単位を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これによ

り、酸分解性樹脂に要求される性能、特に、(1)塗布溶剤に対する溶解性、(2)製膜性(ガラス転移点)、(3)アルカリ現像性、(4)膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5)未露光部の基板への密着性、(6)ドライエッチング耐性、等の微調整が可能となる。このような単量体として、例えばアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物等を挙げることができる。

【0067】具体的には、以下の単量体を挙げることができる。

アクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルアクリレート):アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸- γ -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート等。

【0068】メタクリル酸エステル類(好ましくはアルキル基の炭素数が1~10のアルキルメタアクリレート):メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等。

【0069】アクリルアミド類:アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 γ -ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基等がある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等。

【0070】メタクリルアミド類:メタクリルアミド、

N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、 γ -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基等がある)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基等がある)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド等。

【0071】アリル化合物:アリルエステル類(例えば酢酸アリル、カブロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリル等)、アリルオキシエタノール等。

【0072】ビニルエーテル類:アルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル等。

【0073】ビニルエステル類:ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル- β -フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート等。

【0074】イタコン酸ジアルキル類:イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等。フマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類:ジブチルフマレート等。

【0075】その他クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等。

【0076】その他にも、上記種々の繰り返し構造単位に相当する単量体と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であれば、共重合されていてもよい。

【0077】酸分解性樹脂において、各繰り返し構造単位の含有モル比はレジストのドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにはレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節するために適宜設定される。

【0078】酸分解性樹脂中、一般式(pI)~(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰り返し構造単位の含有量は、全繰り返し構造単

位中30～70モル%が好ましく、より好ましくは35～65モル%、更に好ましくは40～60モル%である。酸分解性樹脂中、一般式(III-a)～(III-d)で表される繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中0～20モル%が好ましく、より好ましくは0～18モル%、更に好ましくは0～16モル%である。酸分解性樹脂中、上記一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰返し構造単位以外の酸分解性基含有繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中0～20モル%が好ましく、より好ましくは0～18モル%、更に好ましくは0～16モル%である。酸分解性樹脂中、ラクトン構造を含む繰返し構造単位の含有量は、全繰返し構造単位中20～70モル%が好ましく、より好ましくは25～65モル%、更に好ましくは30～60モル%である。

【0079】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し構造単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、上記一般式(pI)～(pVI)で表される構造で保護されたアルカリ可溶性基を含有する繰返し構造単位の合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。

【0080】本発明に用いる酸分解性樹脂は、モノマー成分の含有量がゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の全パターン面積の5%以下であり、好ましくは0.01～4%であり、より好ましくは0.1～3%である。ここでGPCとしては、例えば昭和電工(株)製Shodex system-11を用いることができる。酸分解性樹脂に含まれるモノマー量を、上記含有量とすることにより、フォトレジスト組成物において、高感度、優れたエッジラフネス及びパターンプロファイルが得られた。

【0081】本発明に用いる酸分解性樹脂は、常法に従って(例えばラジカル重合)合成することができるが、上記特定のモノマー量とするには、好ましくは、下記(i)～(iv)の手段のうち少なくとも1種の手段を用いて合成あるいは回収を行なうことにより実施できる。

(i) 各モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を、反応溶媒もしくはモノマーを含有する反応溶液に滴下して重合反応させる。

(ii) 各モノマーを含有する反応溶液に対してラジカル開始剤を30分から8時間かけて分割して投入して重合反応させる。

(iii) 各モノマーとラジカル開始剤を含有する反応溶液を加熱して重合反応させた後、そこにラジカル開始剤を再添加して再び加熱して重合反応させる。

(iv) 重合反応終了後に、その反応液を、水、アルコール類の少なくとも1種、水/アルコール類、水/エ

ーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類あるいはラクトン類、水/ニトリル類の群から選択される少なくとも1種の液に投入して、粉体として回収する。

本発明においては、上記手段の中では、特に(i)と(ii)の手段の組み合わせ、(ii)と(iii)の組み合わせ、あるいはこれらと(iv)の手段を組み合わせたものが好ましい。

【0082】具体的な合成法として、以下に記載する。

10 反応させるモノマーを開始剤とともに反応溶媒に添加し、これを窒素雰囲気下、所望の温度に加熱した反応溶媒もしくはモノマーの一部を反応溶媒に添加させた溶液に対して、徐々に滴下していく滴下法(上記(i)の方法)

20 反応させるモノマーを反応溶媒に添加し、均一とした後、窒素雰囲気下で加熱、攪拌し所望の温度とした後、所定時間でラジカル開始剤を分割添加しつつ、重合反応させる方法(上記(ii)の方法)方法、及び反応させるモノマーを反応溶媒に添加し、均一とした後、窒素雰囲気下で加熱、攪拌し所望の温度とした後、ラジカル開始剤を一括して投入して、重合反応させた後、再度開始剤を添加する(上記(iii)の方法)方法

の単独あるいは組み合わせを挙げることができる。

30 【0083】好ましくは(i)の滴下法である。(i)の滴下法を選択することにより、詳細に関しては全く不明であるが本発明の効果である解像力、エッジラフネスをはじめとするレジスト諸性能が一層向上する。本発明において、上記各反応における反応温度は開始剤種によって適宜設定できるが、30℃～180℃が一般的である。好ましくは40℃～160℃であり、さらに好ましくは50℃～140℃である。(i)の滴下法を採用した際の滴下時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させるモノマーによって様々に設定できるが、30分から8時間である。好ましくは45分～6時間であり、さらに好ましくは1時間～5時間である。(i)の方法において、モノマーを含有する溶液に滴下する場合、滴下する溶液中のモノマー含量は、(滴下する溶液+滴下される溶液)中のモノマー総量に対して30mol%以上が好ましく、より好ましくは50mol%以上、更に好ましくは70mol%以上である。

40 【0084】(ii)の方法を採用した際の開始剤の投入時間は、反応温度、開始剤の種類、反応させるモノマーによって様々に設定できるが、30分から8時間である。好ましくは45分～6時間であり、さらに好ましくは1時間～5時間である。(ii)の方法において、開始剤の投入間隔は10分～3時間が好ましく、より好ましくは20分～2時間30分であり、更に好ましくは30分～2時間である。また、その投入回数としては2回～20回が好ましく、3回～15回がより好ましく、更に好ましくは4回～10回である。

【0085】また、(i i)あるいは(i i i)の方法の場合、開始剤添加が終了した後、一定時間窒素雰囲気下、所望の温度で加熱攪拌する。また(i)の滴下法の場合にも、滴下終了後、一定時間、窒素雰囲気下、所望の温度で加熱攪拌する。加熱時間は反応温度と開始剤種によって様々であるが、10時間以内が一般的である。好ましくは8時間以内、さらに好ましくは6時間以内である。いずれの場合にも、この加熱攪拌を一定時間継続した後、再度開始剤を追加する方法が好ましい。開始剤の追添を併用することにより、詳細は不明であるが結果的に感度、解像力、エッジラフネスが改善される。開始剤追加後はやはり一定時間加熱攪拌する。なお、開始剤追加後、反応温度を上げて良い。

【0086】反応に使用する溶剤としては、使用するモノマー種を溶解し、また重合を阻害(重合禁止、例えばニトロベンゼン類、連鎖移動、例えばメルカプト化合物)する様な溶媒でなければ使用可能である。例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類およびその混合液を挙げることができる。アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、を挙げることができる。エーテル類としてはプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンを挙げることができる。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、を挙げることができる。アミド類としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。エステルおよびラクトン類としては酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、γ-ブチロラクトンを挙げることができる。ニトリル類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルを挙げることができる。

【0087】好ましい溶媒としては1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサン、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、γ-ブチロラクトン、アセトニトリルを挙げることができる。混合溶媒系としてはアルコール類とエーテル類、アルコール類とケトン類、アルコール類とアミド類、アルコール類とエステルおよびラクトン類、エーテル類間、エーテル類とケトン類、エーテル類とアミド類、エーテル類とエステルおよびラクトン類、エーテル類とニトリル類、ケトン類とアミド類、ケトン類とエス

テルおよびラクトン類、ケトン類とニトリル類、アミド類とエステルおよびラクトン類、アミド類とニトリル類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類を挙げることができる。

【0088】好ましい混合溶媒系としては1-メトキシ-2-プロパノールとテトラヒドロフラン、1-メトキシ-2-プロパノールと1, 4-ジオキサン、1-メトキシ-2-プロパノールと1, 3-ジオキソラン、1-メトキシ-2-プロパノールと1, 3-ジオキサン、1-メトキシ-2-プロパノールとメチルエチルケトン、1-メトキシ-2-プロパノールとN, N-ジメチルホルムアミド、1-メトキシ-2-プロパノールとN, N-ジメチルアセトアミド、1-メトキシ-2-プロパノールとγ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテルとテトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1, 3-ジオキソラン、エチレングリコールモノメチルエーテルと1, 3-ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテルとメチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテルとN, N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコールモノメチルエーテルとN, N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールモノメチルエーテルとγ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノエチルエーテルとテトラヒドロフラン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1, 3-ジオキソラン、エチレングリコールモノエチルエーテルと1, 3-ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテルとメチルエチルケトン、エチレングリコールモノエチルエーテルとN, N-ジメチルホルムアミド、エチレングリコールモノエチルエーテルとN, N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールモノエチルエーテルとγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフランと1, 4-ジオキサン、テトラヒドロフランと1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフランと1, 3-ジオキサン、テトラヒドロフランとメチルエチルケトン、テトラヒドロフランとN, N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランとN, N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフランとγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフランとアセトニトリル、メチルエチルケトンとN, N-ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトンとN, N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトンとγ-ブチロラクトン、メチルエチルケトンとアセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミドとγ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドとγ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルホルムアミドとアセトニトリル、N, N-ジメチルアセトアミドとアセトニトリル、γ-ブチロラクトンとアセトニトリルである。

【0089】反応溶媒の使用量は目標分子量や使用モノマー、使用開始剤種等により様々だが、モノマーと溶媒

の溶液を考えた場合、モノマー濃度が通常12重量%～30重量%である。好ましくは14重量%～28重量%であり、さらに好ましくは16重量%～26重量%である。

【0090】また、本発明における反応に使用できるラジカル開始剤としては、以下に示すものが挙げられる。ラジカル開始剤としては過酸化物やアゾ系開始剤等一般的に用いられるものが使用可能である。好ましくはアゾ系の開始剤である。アゾ系開始剤としては2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-フェニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-2-プロベニルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)を挙げることができる。

【0091】ラジカル開始剤として好ましくは2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリクアシッド)、2, 2'-アゾビス(2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル)である。

【0092】本発明において、上記のように重合反応の後、得られたポリマー(樹脂)は、再沈方法により回収することが好ましい。即ち、重合終了後、反応液は再沈液に投入し、目的の樹脂を粉体として回収する。再沈液としては水、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミド類、エステルおよびラクトン類、ニトリル類の単独およびそれらの混合液を挙げることができる。アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1-メトキシ-2-プロパノールを挙げることができる。エーテル類としてはプロピルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3-ジオキサンを挙げることがで

きる。ケトン類としてはアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトンなどを挙げることができる。アミド類としてはN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドを挙げることができる。エステルおよびラクトン類としては酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸イソブチル、γ-ブチロラクトンを挙げることができる。ニトリル類としてはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリルを挙げることができる。

【0093】混合液系としては、アルコール類間の混合液系、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類およびラクトン類、水/ニトリル類系を挙げることができる。具体的には、メタノールとエタノール、メタノールとプロパノール、メタノールとイソプロパノール、メタノールとブタノール、エチレングリコールとエタノール、エチレングリコールとプロパノール、エチレングリコールとイソプロパノール、エチレングリコールとブタノール、1-メトキシ-2-プロパノールとエタノール、1-メトキシ-2-プロパノールとプロパノール、1-メトキシ-2-ブチロパノールとイソブチロパノール、1-メトキシ-2-ブチロパノールとブタノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とブタノール、水とエチレングリコール、水とプロピレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とN, N-ジメチルホルムアミド、水とN, N-ジメチルアセトアミド、水とγ-ブチロラクトン、水とアセトニトリルを挙げることができる。混合液系の混合比は20/1～1/20である。

【0094】好ましい再沈液は、水、アルコール類の少なくとも1種、水/アルコール類、水/エーテル類、水/ケトン類、水/アミド類、水/エステル類あるいはラクトン類、水/ニトリル類の群から選択される少なくとも1種の液である。更に好ましい再沈液は、水、メタノール、イソプロパノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とブタノール、水とエチレングリコール、水とプロピレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とN, N-ジメチルホルムアミド、水とN, N-ジメチルアセトアミド、水とγ-ブチロラクトン、水とアセトニトリルである。特に好ましくは、メタノールとイソプロパノール、水とメタノール、水とエタノール、水とプロパノール、水とイソプロパノール、水とエチレングリコール、水と1-メトキシ-2-プロパノール、水とテトラヒドロフラン、水とアセトン、水とメチルエチルケトン、水とアセトニトリルである。

【0095】特開平9-73173、同10-207069、同10-274852記載の再沈液ヘキサンやヘ

ブタンに代表される炭化水素溶媒への再沈は極端な帯電を生ずるなど極めて危険であり、作業性の難点があるため好ましくない。さらに、例えば特開平10-301285記載のように再沈を繰り返す作業は廃液をいたずらに増やすだけであり、作業上効率も良くない、さらにエッジラフネスの劣化にもつながることがわかってきた。本発明において、再沈の回数は、1回～3回でよく、好ましくは1回である。

【0096】再沈液の量は重合時に使用する溶剂量、種類および再沈液の種類によつて適宜設定されるが、重合溶液に対して体積で3倍～100倍である。好ましくは4倍～50倍であり、さらに好ましくは5倍～30倍である。少ないと回収する粉体との分離が困難となり、作業効率が悪くなる。多い場合、逆に廃液が増えるなどコスト面で好ましくない。

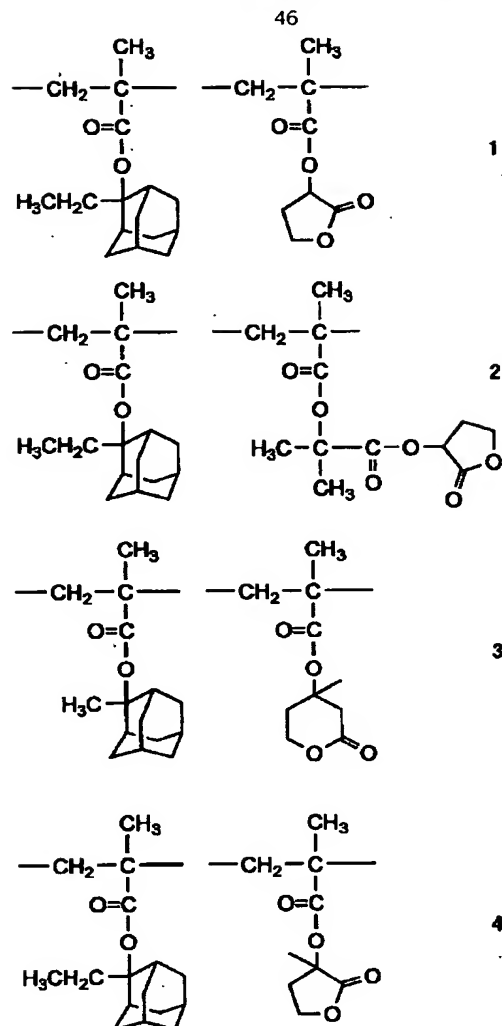
【0097】上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均(Mw:GPC法によるポリスチレン換算値)で、好ましくは3,000～100,000、より好ましくは4,000～70,000、更に好ましくは5,000～50,000の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。

【0098】本発明のポジ型レジスト組成物において、酸分解性樹脂のレジスト組成物全体中の配合量は、全固形分中40～99.99重量%が好ましく、より好ましくは50～99.97重量%である。

【0099】以下に、(A)成分である酸分解性樹脂の繰り返し構造単位の組み合わせの好ましい具体例を示す。

【0100】

【化26】

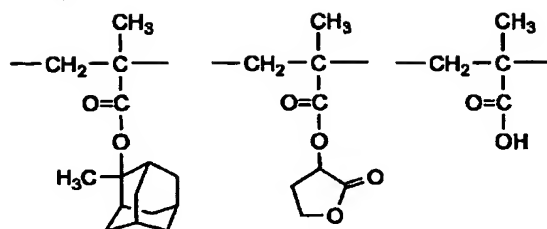


【0101】

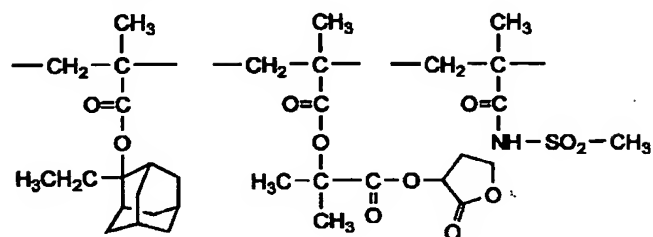
【化27】

47

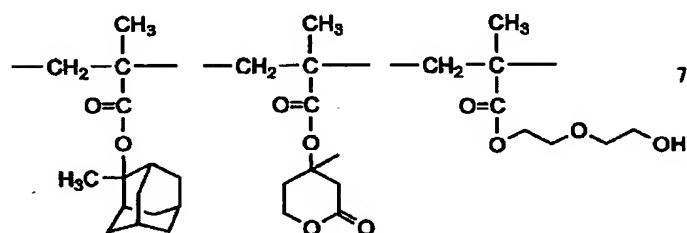
48



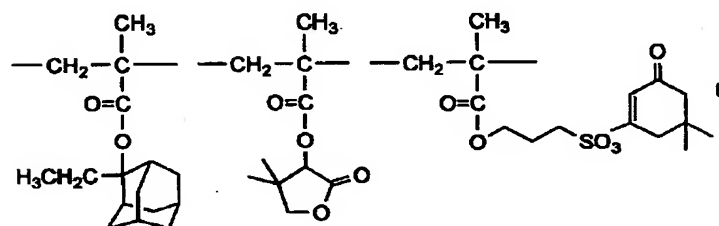
5



6



7



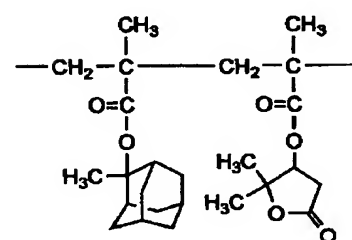
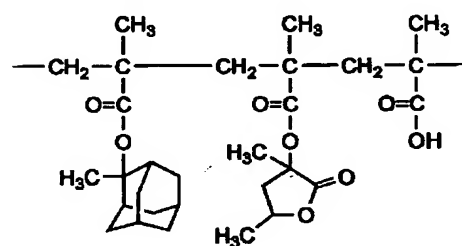
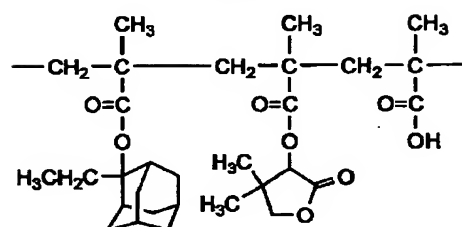
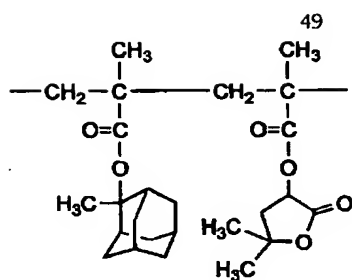
8

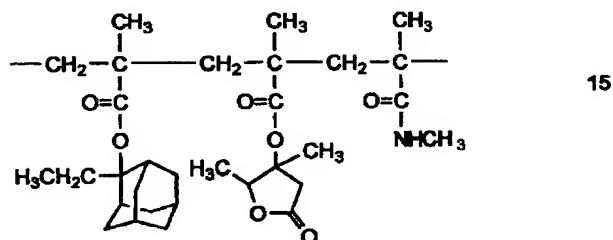
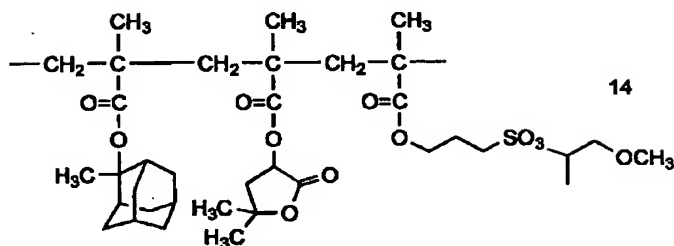
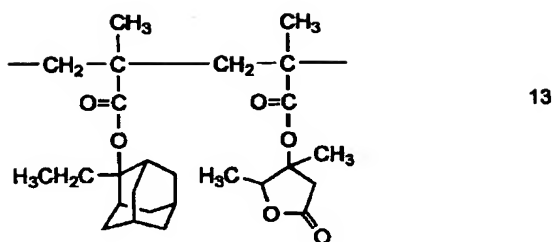
【0102】

【化28】

【0103】

【化29】





【0104】〔2〕(B) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で使用される光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光(400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0105】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレンニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノ

スルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

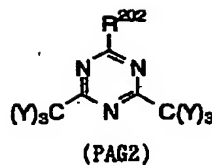
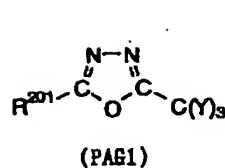
【0106】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J.Chem.Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0107】上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG 1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG 2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0108】

【化30】

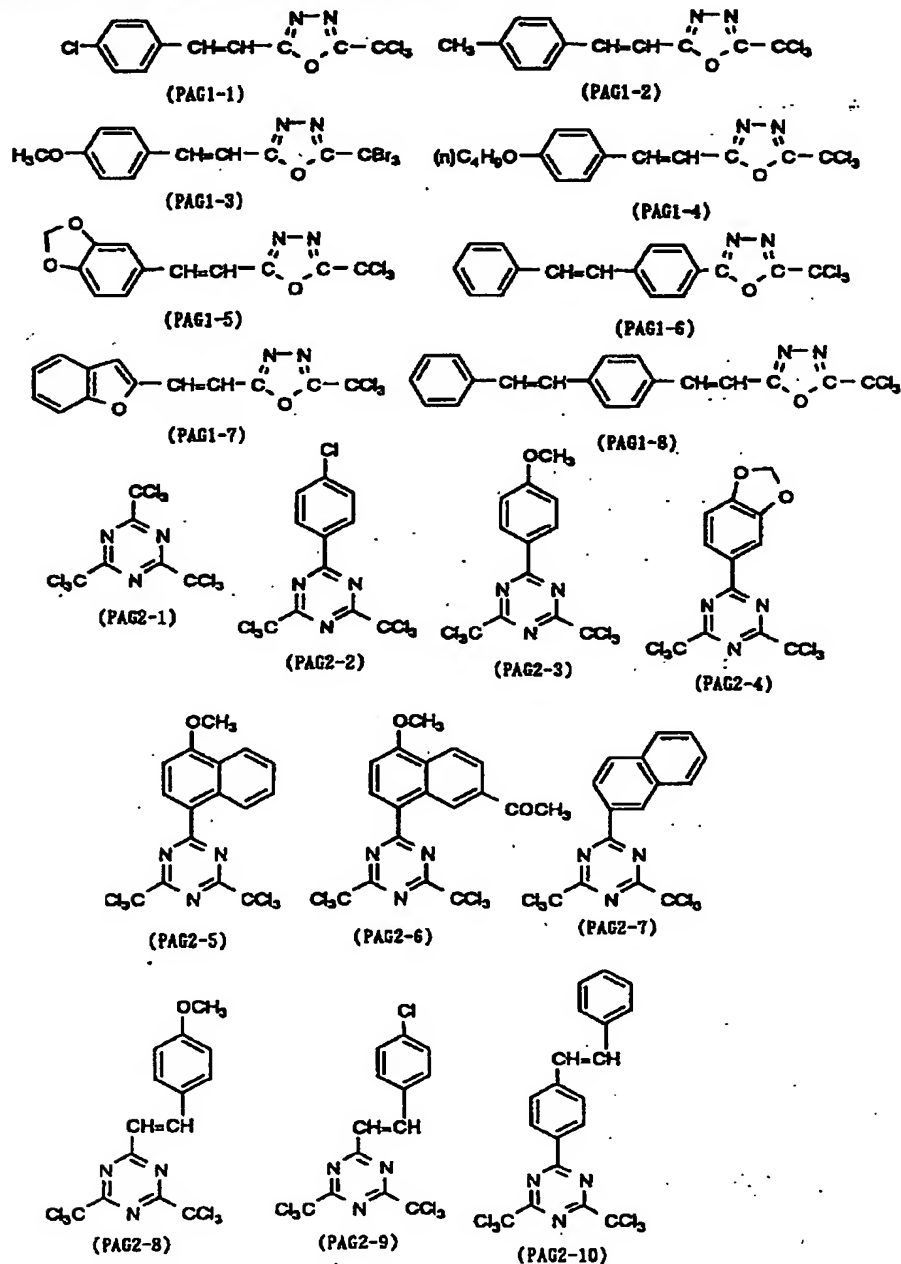


【0109】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的に*10

*は以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0110】

【化31】

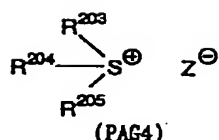
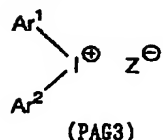


【0111】(2) 下記の一般式(PAG3)で表され 50 るヨードニウム塩、又は一般式(PAG4)で表される

スルホニウム塩。

【0112】

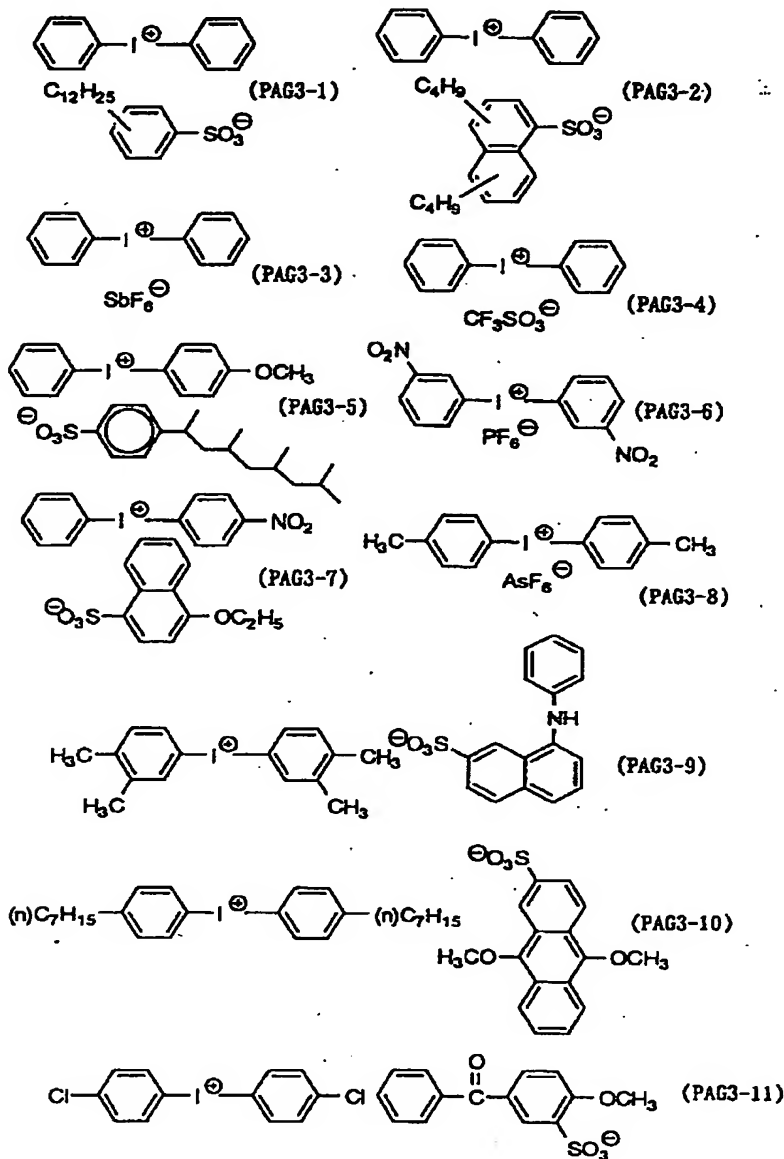
【化32】



【0113】ここで式Ar¹、Ar²は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0114】Z⁻は、対アニオンを示し、例えばB

F⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、Cl⁻ *



* O₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0115】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つ及びAr¹、Ar²はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

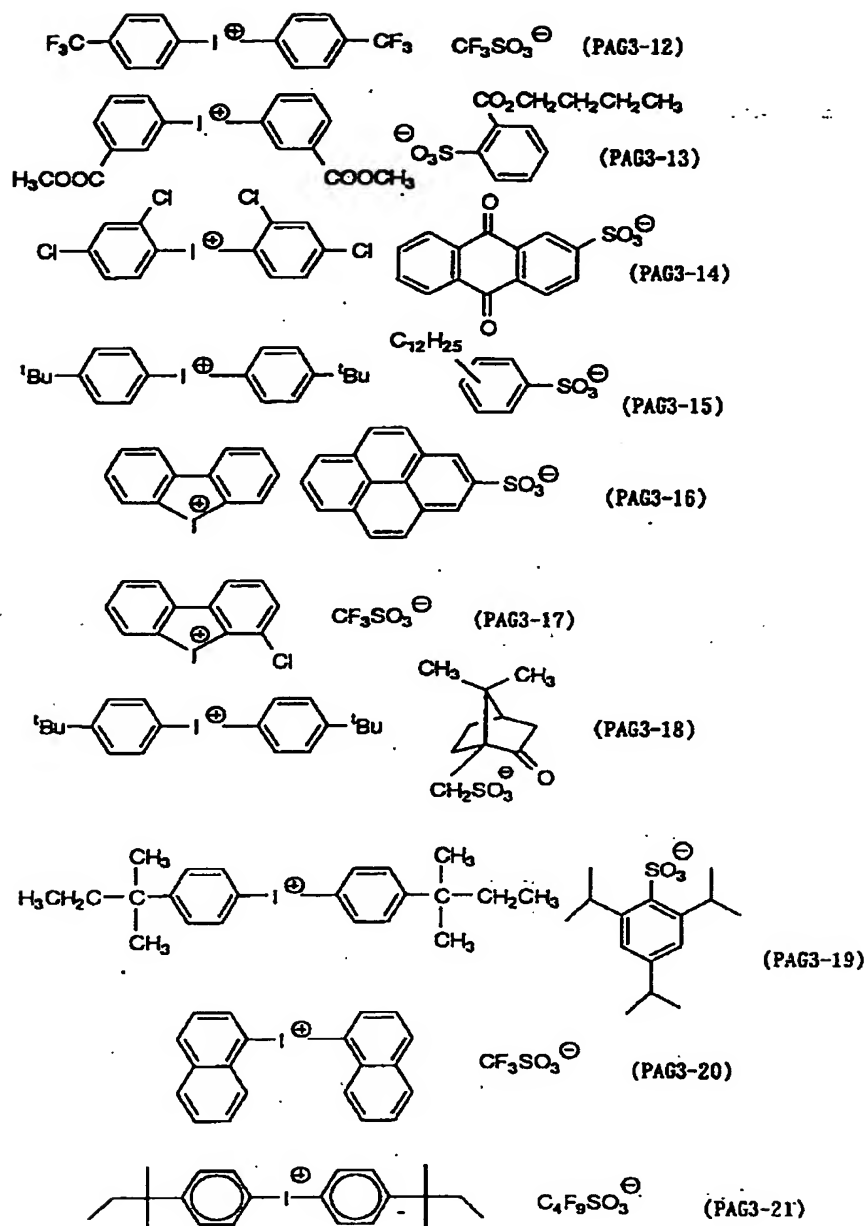
【0116】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0117】

【化33】

【0118】

* * 【化34】

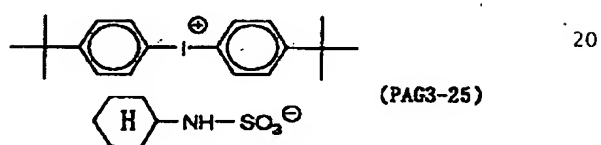
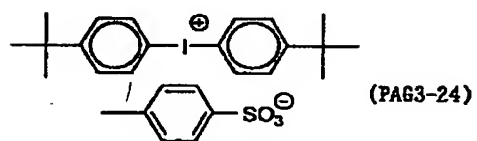
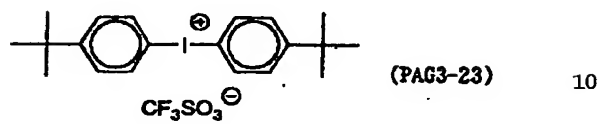
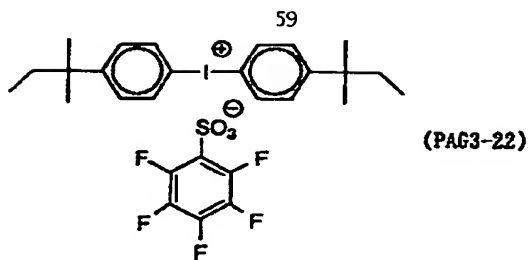


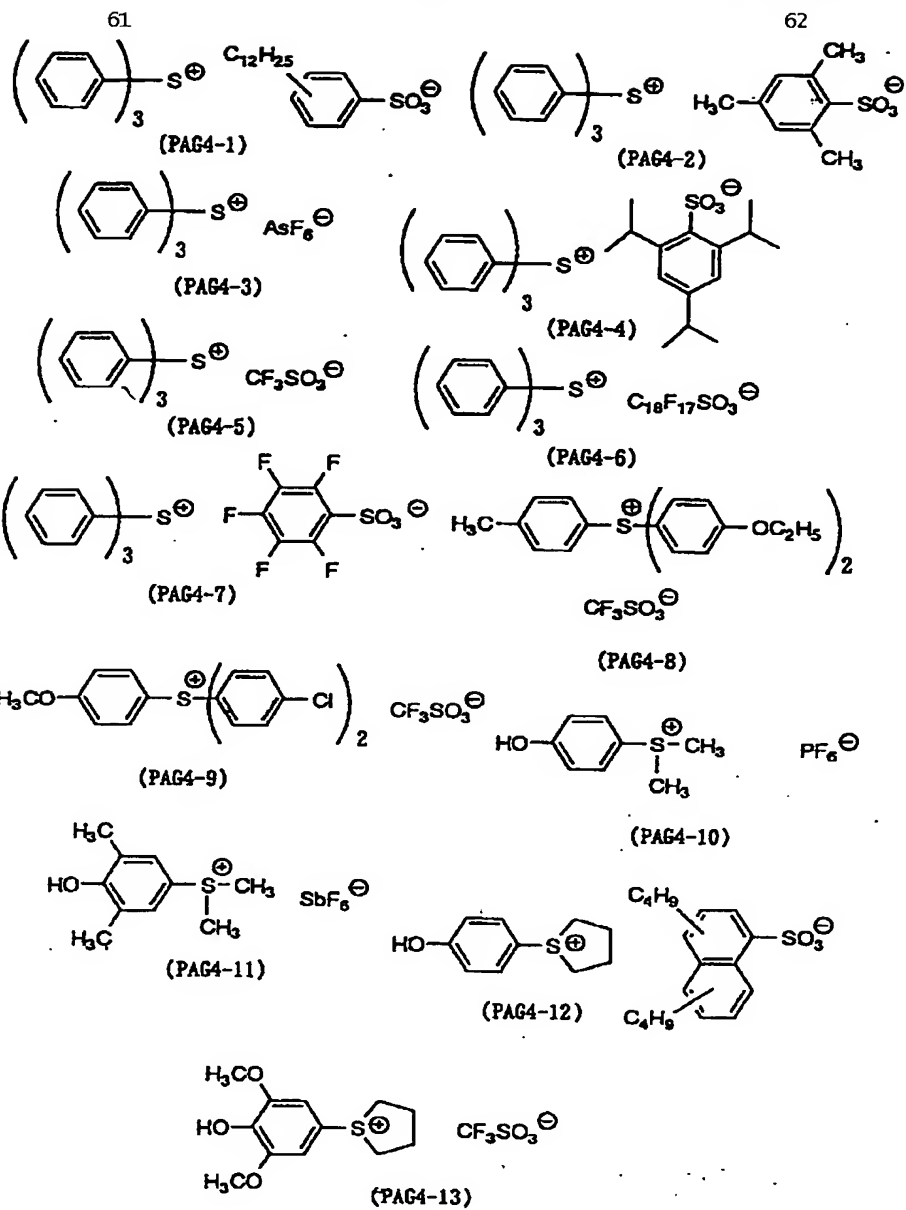
【0119】

【化35】

[0120]

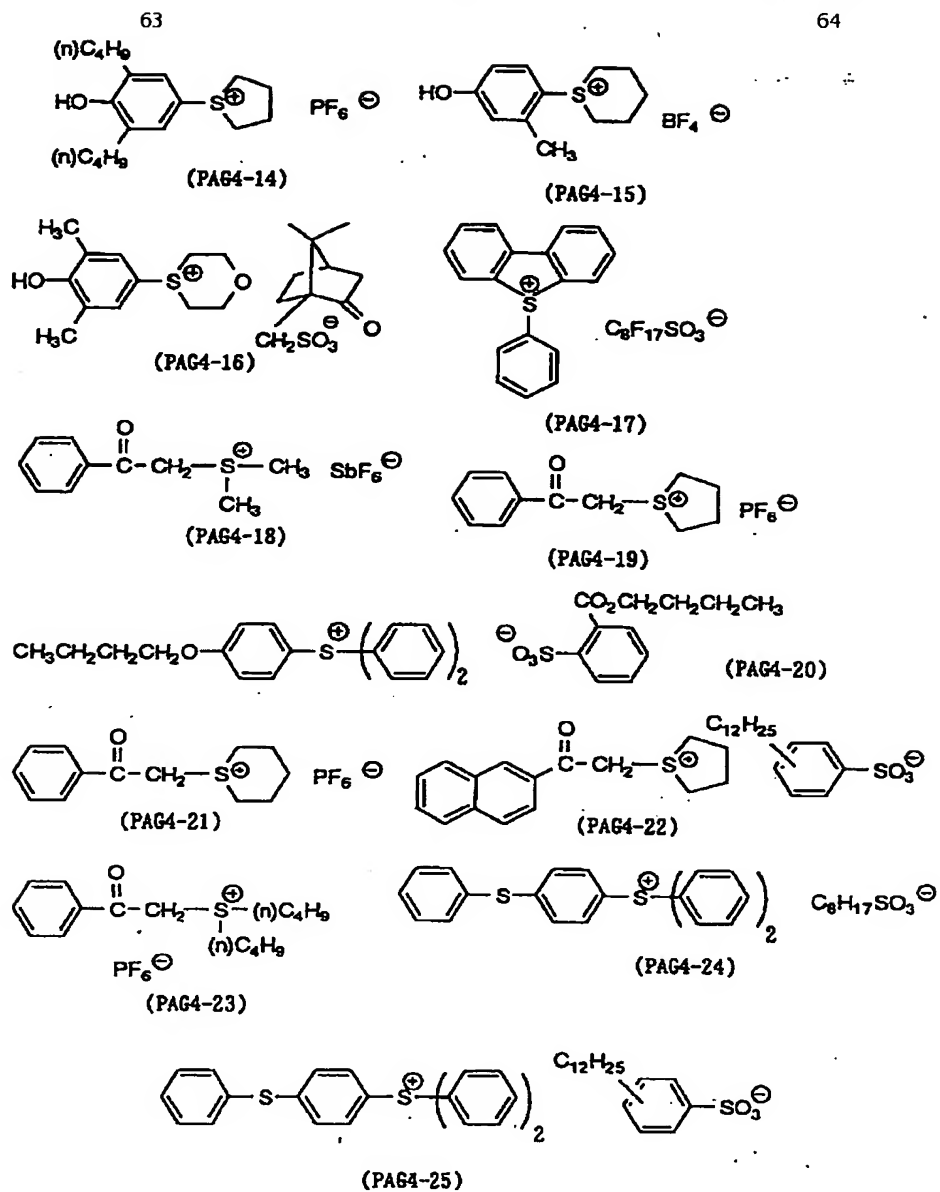
[化36]

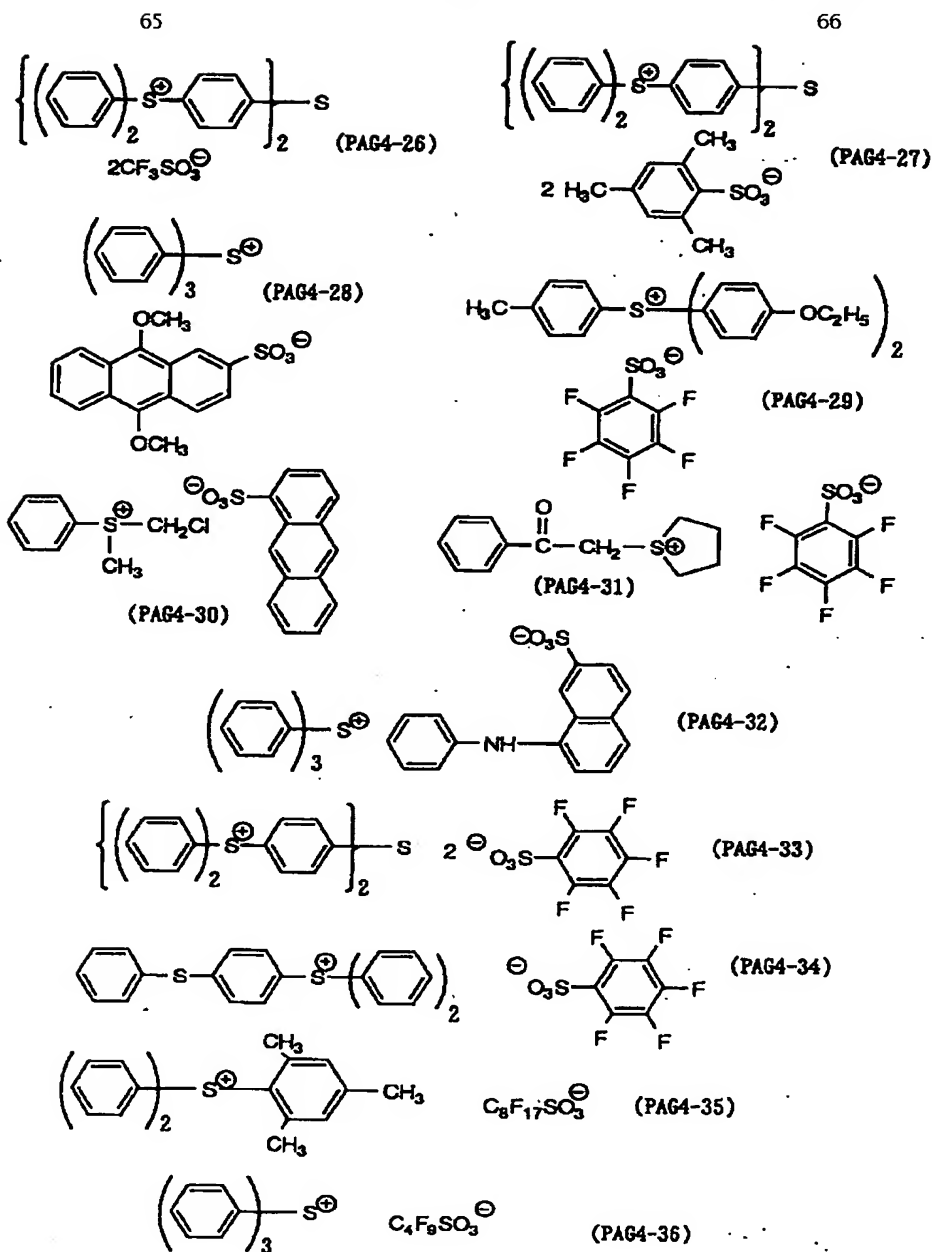




【0121】

【化37】

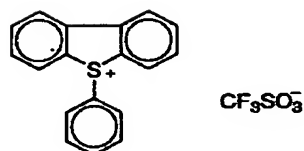




【0123】

【化39】

PAG4-37



【0124】一般式(PAG3)、(PAG4)で示さ

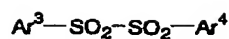
れる上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

40

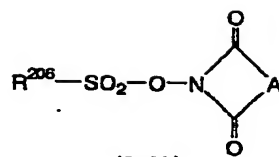
【0125】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0126】

【化40】



(PAG5)



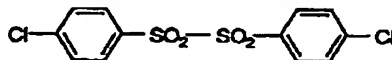
(PAG6)

【0127】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリ*10

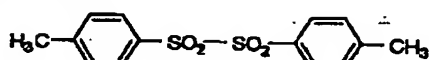
*ーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0128】

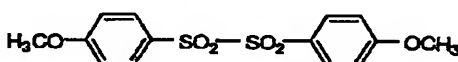
【化41】



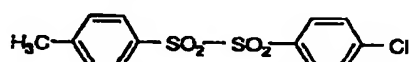
(PAG5-1)



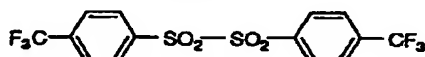
(PAG5-2)



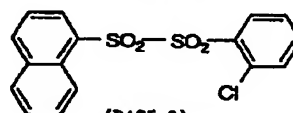
(PAG5-3)



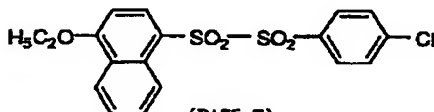
(PAG5-4)



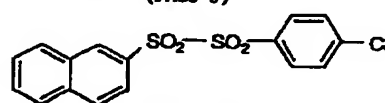
(PAG5-5)



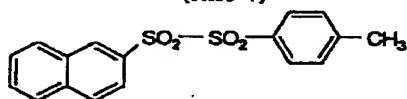
(PAG5-6)



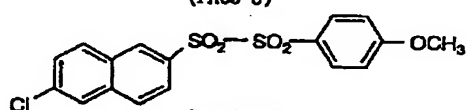
(PAG5-7)



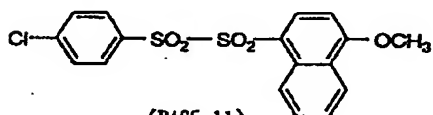
(PAG5-8)



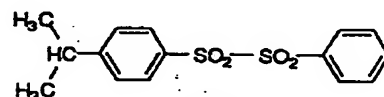
(PAG5-9)



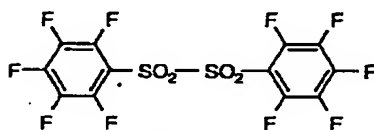
(PAG5-10)



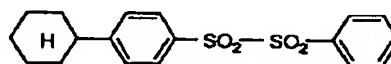
(PAG5-11)



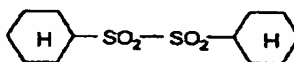
(PAG5-12)



(PAG5-13)



(PAG5-14)



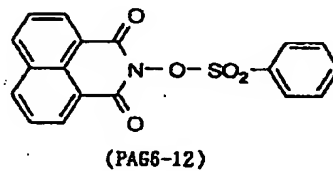
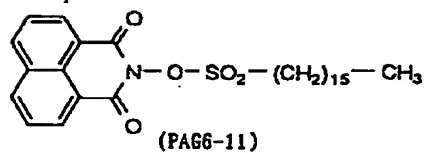
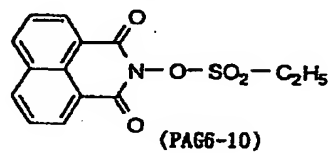
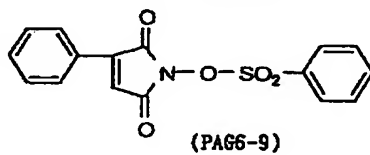
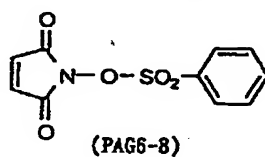
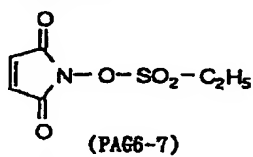
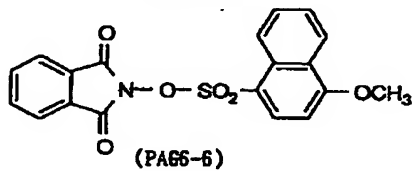
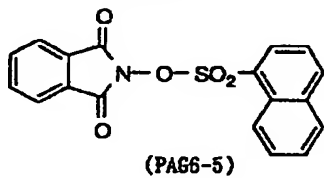
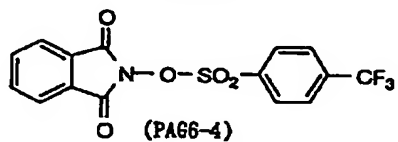
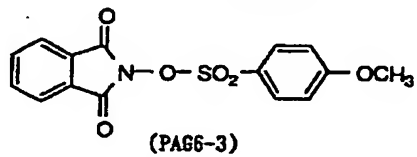
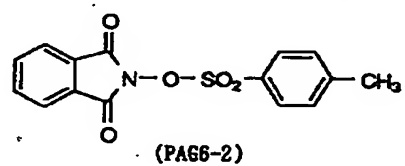
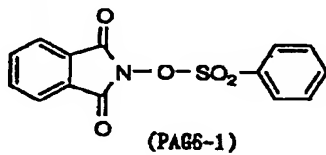
(PAG5-15)

【0129】

【化42】

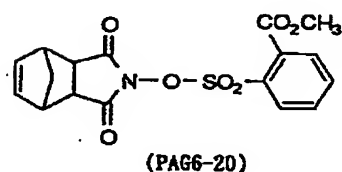
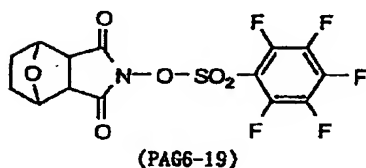
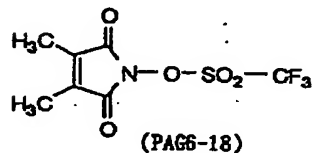
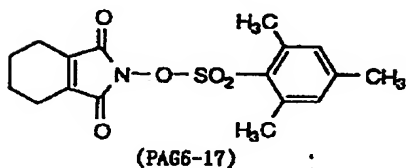
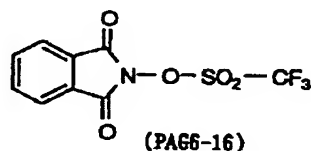
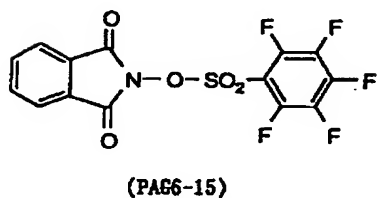
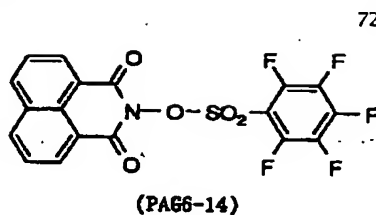
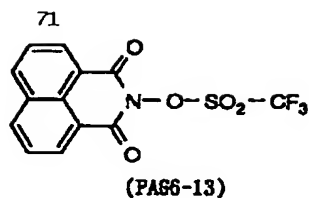
69

70



【0130】

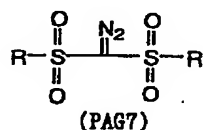
【化43】



【0131】(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0132】

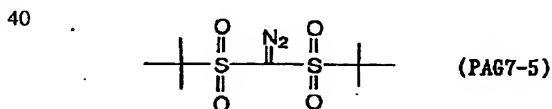
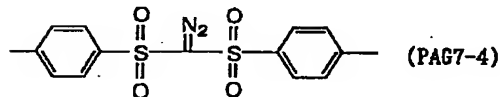
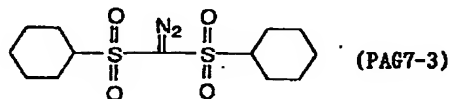
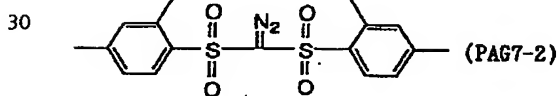
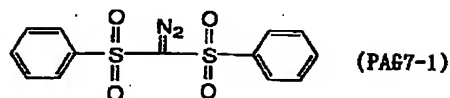
【化44】



【0133】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0134】

【化45】



【0135】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、

プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0136】本発明のポジ型レジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0137】本発明のポジ型レジスト組成物には、好ましくはフッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有する。本発明のポジ型レジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。本発明のポジ型レジスト組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、パターン線の幅が一層細い時に特に有効であり、現像欠陥が一層改良され、コンタクトホール等の解像性がより優れるようになる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0138】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソ

ビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0139】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0140】

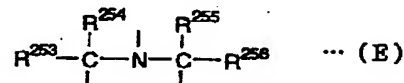
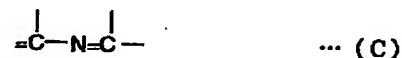
【化46】



【0141】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0142】

【化47】



【0143】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノビリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルビリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換

のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0144】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報【0005】に記載のもの)等が挙げられるがこれに限

定されるものではない。
【0145】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダード

アミン類等を挙げることができる。中でも、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0146】これらの含窒素塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0147】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0148】上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0149】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0. 2~1. 2 μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0150】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要と

する。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリュワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シブレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0151】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0152】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0153】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0154】（1）樹脂（1）-1の合成（滴下法A）
2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N、N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン＝3/7に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを

調製した。この溶液に和光純薬製V-65（2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル））1mol%とメルカプトエタノール1mol%を加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したN、N-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、攪拌した。ここで再度V-65を1mol%追加し、反応液を3時間加熱、攪拌した。さらに反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/蒸留水＝3/1の混合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は44/56であった。また、GPC（昭和電工（株）製Shodex system-11）測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は11900、モノマーの面積比は1.1%であった。尚、モノマーの面積比は、RI検出器を使用した（以下同様）。

【0155】（2）樹脂（1）-2の合成（滴下法B）
2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N、N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン＝3/7に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65（2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル））2mol%を加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したN、N-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、攪拌した。ここで再度V-65を1mol%追加し、反応液を3時間加熱、攪拌した。さらに反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/蒸留水＝3/1の混合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は44/56であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は10200、モノマーの面積比は1.0%であった。

【0156】（3）樹脂（1）-3の合成（滴下法C）
2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート、ブチロラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N、N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン＝3/7に溶解し、固形分濃度20%の溶液100mLを調製した。この溶液に和光純薬製V-65（2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル））を1mol%とメルカプトエタノール1mol%加え、これを窒素雰囲気下、2時間かけて60℃に加熱したN、N-ジメチルアセトアミド10mLに滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/蒸留水＝3/1の混合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は44/56であった。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は12500、モノマーの面積比は2.4%であった。

【0157】(4) 樹脂(1)-4の合成(滴下法D)
2-エチル-2-アダムチルメタクリレート、ブチロ
ラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N, N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=

3/7に溶解し、固形分濃度18%の溶液120mLを
調製した。この溶液の20%を取り出し、反応容器に仕
込んだ。次に残りの溶液80%に和光純薬製V-65
(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ
ル))を2mol%加え、これを窒素雰囲気下、2時間か
けて60℃に加熱した先の溶液(「20%の溶液」)に
滴下した。滴下終了後、反応液を3時間加熱、攪拌し
た。ここで、再度V-65を1mol%追加し、反応液
を3時間加熱、攪拌した。更に反応終了後、反応液を室
温まで冷却し、イソプロパノール/蒸留水=3/1の混
合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。
C¹³NMRから求めたポリマー組成比は44/56であ
った。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン
換算の重量平均分子量は11100、モノマーの面積比
は0.8%であった。

【0158】(5) 樹脂(1)-5の合成(一括法A)
2-エチル-2-アダムチルメタクリレート、ブチロ
ラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N, N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=

3/7に溶解し、固形分濃度18%の溶液120mLを
調製した。この溶液を窒素雰囲気下60℃に加熱、攪拌
し、温度が一定となったところで、和光純薬製V-65
(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ
ル))を2mol%を加えた。加えた後、反応液を3時間
加熱、攪拌した。ここで再度V-65を1mol%追加し、
反応液を3時間加熱、攪拌した。さらに反応終了後、反
応液を室温まで冷却し、メタノール/蒸留水=3/1の
混合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回収した。
C¹³NMRから求めたポリマー組成は44/56であ
った。また、GPC測定により求めた標準ポリスチレン換
算の重量平均分子量は12400、モノマーの面積比は
4.5%であった。

【0159】(6) 樹脂(1)-Rの合成(一括法
B): 比較例

2-エチル-2-アダムチルメタクリレート、ブチロ
ラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N, N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=

3/7に溶解し、固形分濃度18%の溶液120mLを
調製した。この溶液を窒素雰囲気下60℃に加熱、攪拌
し、温度が一定となったところで、和光純薬製V-65
(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ
ル))を2mol%を加えた。加えた後、反応液を3時間
加熱、攪拌した。反応終了後、反応液を室温まで冷却し

メタノール/蒸留水=3/1の混合溶媒1.5Lに晶
析、析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求め
たポリマー組成比は44/56であった。また、GPC
測定により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子
量は13100、モノマーの面積比は5.8%であ
った。

【0160】(7) 樹脂(1)-6の合成(分割添加法
A)

2-エチル-2-アダムチルメタクリレート、ブチロ
ラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N, N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=

3/7に溶解し、固形分濃度18%の溶液120mLを
調製した。この溶液を窒素雰囲気下60℃に加熱、攪拌
し、温度が一定となったところで、和光純薬製V-65
(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ
ル))2mol%を、30分ごとに4回に分けて加えた。
加えた後、反応液を3時間加熱、攪拌した。ここで再度
V-65を1mol%追加し、反応液を3時間加熱、攪拌
した。さらに反応終了後、反応液を室温まで冷却し、メ
タノール/蒸留水=3/1の混合溶媒1.5Lに晶析、
析出した白色粉体を回収した。C¹³NMRから求めたポリ
マー組成比は44/56であった。また、GPC測定
により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は
12100、モノマーの面積比は3.1%であった。

【0161】(8) 樹脂(1)-7の合成(分割添加法
B)

2-エチル-2-アダムチルメタクリレート、ブチロ
ラクトンメタクリレートを40/60の割合で仕込み
N, N-ジメチルアセトアミド/テトラヒドロフラン=

3/7に溶解し、固形分濃度18%の溶液120mLを
調製した。この溶液を窒素雰囲気下60℃に加熱、攪拌
し、温度が一定となったところで、和光純薬製V-65
(2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリ
ル))2mol%を、30分ごとに4回に分けて加えた。
加えた後、反応液を4時間加熱、攪拌した。反応終了
後、反応液を室温まで冷却し、メタノール/蒸留水=3
/1の混合溶媒1.5Lに晶析、析出した白色粉体を回
収した。C¹³NMRから求めたポリマー組成比は44/
56であった。また、GPC測定により求めた標準ポリ
スチレン換算の重量平均分子量は12700、モノマー
の面積比は4.3%であった。上記合成例と同様の操作
で下表に示す組成比、分子量、残存モノマーの樹脂
(2)-1~(15)を合成した(繰り返し単位の番号
は、前述した(2)から(15)の樹脂の構造における
繰り返し単位1, 2構造式の左からの順番を表す)。

【0162】

【表1】

表1

樹脂	重合法	重合溶媒 (重量比)	繰り返し単位 (mol%)			分子量 M _w	残存 モノマ ー(%)	再沈液 (重量比)
			1	2	3			
(2)-1	滴下法A	eのみ	55	45		16300	0.8	bのみ
(2)-2	滴下法C	eのみ	55	45		16900	1.9	bのみ
(2)-3	一括法A	eのみ	55	45		17400	4.0	bのみ
(2)-4	分割添加法 A	d/e=1/1	55	45		17100	3.2	a/c=1/2
(3)-1	滴下法B	e/f=2/1	53	47		12300	0.8	a/c=1/3
(3)-2	一括法A	f/h=5/1	53	47		13300	4.2	a/f=1/1
4	滴下法A	f/g=5/4	47	53		13400	0.5	a/d=1/3
(5)-1	滴下法A	d/f=1/1	48	47	5	10300	0.6	bのみ
(5)-2	滴下法C	d/f=1/1	48	47	5	11100	2.3	bのみ
(5)-3	一括法A	d/f=2/1	48	47	5	11900	3.9	bのみ
(5)-4	分割法B	d/f=1/1	48	47	5	11800	4.2	bのみ
6	滴下法B	e/g=7/3	47	43	10	17300	0.8	a/b=1/4
7	滴下法A	d/e=4/6	57	41	2	16400	0.6	a/c=1/3
8	滴下法B	e/f=2/1	55	43	2	13300	0.4	a/d=1/3
(9)-1	滴下法A	e/h=5/2	46	54		12600	0.6	a/b=1/3
(9)-2	分割添加法 A	e/h=5/2	46	54		12900	3.1	a/b=1/3
(10) -1	滴下法A	e/g=2/1	47	49	4	11900	0.7	bのみ
(10) -2	一括法A	e/g=2/1	47	49	4	12700	4.2	bのみ
(10) -3	分割添加法 A	e/g=2/1	47	49	4	12300	3.0	bのみ
11	滴下法A	d/e=3/7	51	46	3	13100	0.9	a/c=1/3
12	滴下法A	d/e=4/6	51	49		12400	1.2	a/c=2/5
13	滴下法B	eのみ	54	46		12800	0.9	bのみ
14	分割添加法 B	e/f=1/1	55	43	2	15700	1.0	bのみ
15	分割添加法 A	d/e=5/3	54	42	4	13500	1.1	a/c=1/3

【0163】溶剤a；蒸留水

溶剤b；メタノール

溶剤c；イソプロピルアルコール

溶剤d；1-メトキシ-2-プロパノール

溶剤e；テトラヒドロフラン

溶剤f；メチルエチルケトン

溶剤g；N，N-ジメチルアセトアミド

溶剤h；γ-ブチロラクトン

溶剤i；アセトニトリル

なお、使用した開始剤に関しては、以下の通り

2，2'-アゾビスイソブチロニトリル；樹脂2、6、7

ジメチル2，2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）；樹脂4、14

それ以外は2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）

【0164】実施例1～31及び比較例1

（ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価）上記合成例で合成した表2、3に示す樹脂をそれぞれ1.4g、表2、3に示す光酸発生剤0.2g、有機塩基性化合物（アミン）10mg、必要により界面活性剤（0.15g）を配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1～31と比較例のポジ型レジスト組成物を調製した。

【0165】

【表2】

表2

実施例 No.	樹脂	光酸発 生剤	アミン	界面活性 剤	感度	エッジラ フネス (nm)	プロファ イル
1	(1)-1	1	1	W1	1.0	12	○
2	(1)-2	2	2	W2	1.0	12	○
3	(1)-3	2	1	W3	1.0	13	○
4	(1)-4	1	2	W1	1.0	12	○
5	(1)-5	2	1	W3	1.2	18	△
6	(1)-6	1	1	W1	1.1	15	○
7	(1)-7	2	1	W4	1.3	18	△
8	(2)-1	1	1	W2	0.7	7	○
9	(2)-2	1	1	W4	0.9	7	○
10	(2)-3	2	1	W1	1.0	16	△
11	(2)-4	1	2	W2	0.9	13	○
12	(3)-1	2	1	W1	1.0	12	○
13	(3)-2	1	2	W2	1.3	18	△
14	4	2	1	W3	0.9	10	○
15	(5)-1	2	2	W1	1.2	10	○
16	(5)-2	2	1	W2	1.3	11	○

【0166】

* * 【表3】

表3

実施例 No.	樹脂	光酸発 生剤	アミン	界面活性 剤	感度	エッジラ フネス	プロファ イル
17	(5)-3	2	1	W4	1.5	13	△
18	(5)-4	1	1	W3	1.5	18	△
19	6	2	1	W1	0.6	6	○
20	7	2	1	W1	0.8	9	○
21	8	2	1	W2	0.7	7	○
22	(9)-1	1	2	W2	0.8	6	○
23	(9)-2	2	1	W3	0.9	10	○
24	(10)-1	2	1	W3	0.7	7	○
25	(10)-2	2	2	W1	1.0	16	△
26	(10)-3	1	1	W2	0.9	12	○
27	11	2	2	W3	0.8	7	○
28	12	2	2	W1	0.9	7	○
29	13	2	1	W2	0.8	7	○
30	14	2	1	W3	0.8	6	○
31	15	2	1	W1	0.6	6	○
比較例	(1)-R	1	1	W1	2.0	28	×

【0167】下記表2、3において、光酸発生剤として、1はトリフェニルスルホニウムトリフレートを表し、2は上記(PAG4-36)を表す。アミンとして、1は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン(DBN)を表し、2はビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲートを表す。界面活性剤としては、

W1：メガファックF176（大日本インキ（株）製）（フッ素系）

W2：メガファックR08（大日本インキ（株）製）（フッ素及びシリコン系）

W3：ポリシロキサンポリマーKP-341（信越化学工業（株）製）

W4：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを表す。

40 【0168】（評価試験）得られたポジ型レジスト液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、135℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトリソ膜を作成し、それにArFエキシマレーザー（波長193nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパーで露光した）で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように感度、プロファイル、エッジラフネスを評価した。これらの評価結果を表2、3に示す。

50

【0169】〔感度〕：0.18 μ mの線幅を再現する露光量を実施例1の露光量を1とした場合の相対露光量をもって定義した。

〔プロファイル〕：0.18 μ mの1/1ラインアンドスペースのラインのプロファイルを走査型電子顕微鏡で観察し、矩形なプロファイルを○、わずかにテーパー形状や少し裾引き形状のプロファイルを△、完全なテーパー形状や少し裾引き形状のプロファイルを×と評価した。

〔エッジラフネス〕：エッジラフネスの測定は、測長10走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して孤立パターンのエッジラフネスで行い、測定モニタ内で、ラインパターンエッジを複数の位置で検出し、その検出位置のバラツキ

*キの分散（3 σ ）をエッジラフネスの指標とし、この値が小さいほど好ましい。

【0170】表2、3の結果から明らかなように、本発明のポジ型レジスト組成物は、十分な感度と良好なプロファイルを有し、エッジラフネスが優れている。

【0171】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は、遠紫外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザ光に好適で、高感度を有し、しかもエッジラフネスについて優れた性能を有し、レジストパターンプロファイルが優れている。従って、ArFエキシマレーザ露光を始めとする遠紫外線をを用いたリソグラフィーに好適に用いられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームコード（参考）

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36

C 0 8 L 33/04

C 0 8 L 33/04

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム（参考） 2H025 AA01 AA03 AA04 AB16 AC04
AC08 AD03 BE00 BE10 BJ05
BJ10 CB14 CB41 CB56 FA17
4J002 BG041 BG051 BG071 EB116
EU186 EV296 FD206 GP03
4J011 AA05 HA03 HB05 HB06 HB13
HB22
4J100 AJ02R AL08P AL08Q AL08R
AM21R BA02R BA03R BA11R
BA15Q BA55R BA58R BC23R
BC26P BC52Q CA04 CA05
DA28 FA03 GC07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.